

25X1

Page Denied

Next 1 Page(s) In Document Denied

(A GÁZOK ÉS GŐZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK
POTENCIÁLELMÉLETE
ENERGETIKAILAG NEM EGYENLETES FELÜLETŰ
ADSZORBENSEK ESETÉBEN)

M. M. DUBINYIN

a Szovjetunió Tudományos Akadémiájának tagja,
a Magyar Tudományos Akadémia tiszteleti tagja*

(A Szovjetunió Tudományos Akadémiájának Fizikai Kémiai Intézete, Moszkva)

A következőkben azokról a kísérleti és elméleti vizsgálatokról számolunk be, melyekben E. D. ZAVJERINA, L. V. RADUSKEVICS, D. P. TIMOFEJEV, E. G. SUKOVSKÁJA, K. M. NIKOLAJEV és B. N. VASZILJEV munkatársaink vettek tevékenyen részt. E vizsgálatok nyomán dolgoztuk ki az adszorpció potenciáleméletét, amelyben diszperziós erők játszá a főszerepet. Az általunk kifejlesztett elgondolások elsősorban gázok és gőzök fizikai adszorpciójára alkalmazhatók olyan szén-adszorbensek esetében, amelyek a szénből, mint apoláris anyagból állanak. Jelentőségük van azonban megfontolásainknak másfajta adszorbens-adszorbátum rendszerek esetében is, ha az adszorpció kölcsönhatásban diszperziós erők az uralkodó tényezők.

Az aktív szén energetikailag nem egyenletes felületű adszorbens, ami egyfelől az elemi krisztallitoknak az adszorbens felületén szabálytalanul történő elrendeződésének, mozaikszerű elhelyezkedésének következménye, másfelől pedig onnan származik, hogy a szén mikropórusaiban az adszorpció energiája (adszorpció potenciál) megnövekedett, a szembenfekvő pórusfalak erőterének átfedése következtében.

Az 1. ábrán látható, hogy az a görbe (1. sz.), amelyik az adszorbeált hexángáz moláris adszorpció hőjének az adszorpció nagyságától való függését mutatja, a finom pórusú aktív szén esetében lényegesen magasabban fut, mint a pórusmentes szénadszorbensre, a koromra [1] vonatkozó 2. sz. görbe. Ez a különbség éppen az adszorpció energiájának a növekedésével magyarázható a szén mikropórusaiban, melyek méretei az adszorbeált molekulák méreteivel összehasonlíthatók.

A főként az aktív szén legfinomabb pórusainak felületén adszorbeált gőz folyadékká sűrűsödik. Az egyensúlyi feltételből következik, hogy a folyadékká sűrűsödött adszorpció réteg felületén azonos a potenciál (ekvipotenciális). A folyadék térfogata egészen jó közelítéssel megadja a kitöltött adszorpció térnek a térfogatát.

Az adszorpció erőter legfőbb jellemzője a kitöltött adszorpció tér eloszlása az adszorpció potenciál értékei szerint. Minthogy az adszorpció

*A Magyar Tudományos Akadémia 1958. évi Nagygyűlése keretében 1958. október 24-én elhangzott előadás.

DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GŐZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

potenciál a hőmérséklettől független diszperziós erők munkáját fejezi ki, az említett eloszlási görbe vagy más néven karakterisztikus görbe nem változik a hőmérséklettel. Az adszorpció potenciálméletének ezt a főtételét annak idején POLÁNYI állította fel és alapozta meg kísérletileg [2, 3].

Azok az erők, amelyek a molekulákat az adszorbens felületéhez vonzzák, a különböző anyagok gőzei esetében természetesen nem egyenlők. A diszperziós kölcsönhatás elmélete szerint ezeknek az erőknek az aránya közelítőleg megegyezik a gőzmolekulák polarizálhatóságának (α) arányával. Ugyanilyen arány áll fenn az adszorpciós erők által kifejtett munkák vagy az adszorpciós potenciálok között is. Így a W adszorpciós tér azonosan kitöltött térfogatrészeire vonatkozólag két különböző gőz adszorpciós potenciáljai (ε) között állandó arány áll fenn:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{\alpha}{\alpha_0} = \beta \quad (1)$$

Ezt az állandó nagyságú viszonyszámot (β), vagyis az affinitás karakterisztikus görbének együtthatóját affinitáskoefficiensnek nevezik [4].

Az adszorpciós elmélet fő feladata, hogy megállapítsa a W adszorpciós tér eloszlásának az ε adszorpciós potenciál szerinti függvényét:

$$W = f\left(\frac{\varepsilon}{\beta}\right) \quad (2)$$

azaz a karakterisztikus görbe egyenletét. Minthogy a gőz minőségét az egyenlet már tekintetbe veszi, a hőmérséklet pedig az előbb kifejtettek értelmében nem befolyásolja a karakterisztikus görbét, minden adszorbensnek megvan a maga karakterisztikus görbéje, mely adszorpciós erőterét leírja.

Vizsgálataink során megállapítottuk, hogy az adszorpciós potenciálnak a szén mikropórusaiban előálló megnövekedése következtében az adszorbens karakterisztikus görbéje a pórus-szerkezetet tükrözi [5, 6]. RADUSKEVICS [7] megkísérelte az adszorbensek szerkezeti határtípusaira érvényes karakterisztikus görbék egyenleteinek elméleti indokolását.

Az első szerkezeti típushoz tartoznak a rendkívül szűk mikropórusú aktív szenek. Ezeknél az adszorbenseknél az egymással szemben fekvő pórusfalak erőtereinek fedése következtében igen kifejezetten nyilvánul meg az adszorpciós potenciálok megnövekedése. A karakterisztikus görbe egyenlete ilyen szenek esetében a következő [6]:

$$W = W_0 e^{-\frac{\varepsilon^2}{\beta^2}} \quad (3)$$

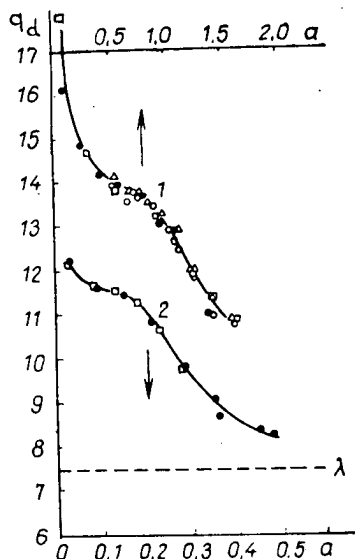
ahol W_0 az adszorpciós tér határtérfogata, mely az aktív szén mikropórusainak térfogatával azonos. A κ paraméter a pórustérfogat eloszlásának a pórusméretektől való függését tükrözi.

DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GŐZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

Lineáris alakban ez az egyenlet a következőképpen írható:

$$\lg W = \lg W_0 - 0,434 \frac{\pi}{\beta^2} \varepsilon^2 \quad (4)$$

A 2. ábrán a NIKOLAJEV által végzett kísérletek alapján bemutatjuk, hogy a karakterisztikus görbének ez az egyenlete a nitrogén, kripton, xenon,



1. ábra

Hexángőz differenciális adszorpciós hőjének görbéi 20 °-on
1: aktív szénen; 2: hővel kezelt kormon

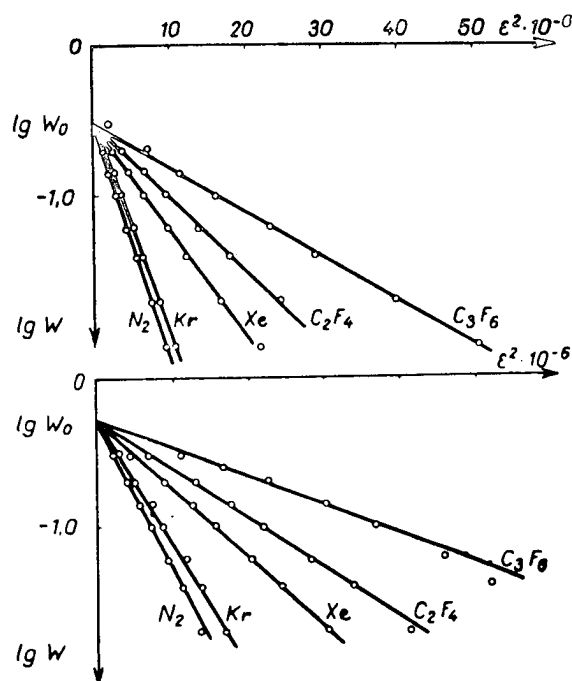
tetrafluoretilén és hexafluorpropilén adszorpciójára valóban alkalmazható az adszorpciós tér W/W_0 kitöltött térfogathányadának 0,06 és 0,94 közötti tartományában [8]. A kísérleti pontokat -195° (N_2) és $+50^\circ$ (C_2F_4 és C_3F_8) hőmérsékleti határok között felvett adszorpciós izotermákból számította; mindkét aktív szénminta az első szerkezeti típus adszorbenseinek szélső tagjai közé sorolható.

Mindegyik aktív szén esetében az összes egyenesek gyakorlatilag egy pontban metszik az ordinátatengelyt, ami azt bizonyítja, hogy az adszorpciós tér határtérfogata egy-egy szénre nézve állandó. Középtértékben az 1. aktív szénre $W_0 = 0,32 \pm 0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$, a 2.-ra pedig $W_0 \approx 0,53 \pm 0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$ adódik.

Az egyenesek hajlásszöge alapján a karakterisztikus görbék affinitási együtthatói (β) könnyen kiszámíthatók (lásd I. táblázatot). Összehasonlítási alapként a nitrogén gőzét választottuk ($\beta = 1$). Az I. táblázatban közölt adatok alapján az affinitási együtthatók gyakorlatilag függetlenek a szén minőségétől.



DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GŐZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE



2. ábra

A (4) egyenlet szerint linearizált karakterisztikus adszorpciós görbék kétféle aktív szén esetében (1. és 2. sz.)

I. táblázat
Karakterisztikus affinitási görbék együtthatói

Anyag	A β affinitási együttható		β közép- értéke
	az 1. sz. aktív szén esetében	a 2. sz.	
Nitrogén	1,00	1,00	1,00
Kripton	1,11	1,10	1,11
Xenon	1,50	1,47	1,49
Tetrafluoretilén	1,80	1,75	1,78
Hexafluorpropilén	2,31	2,29	2,30

A második szerkezeti típushoz nagyobb pórusú olyan aktív szén adszorbensek tartoznak, amelyeknél az egymással szembenfekvő pórusfalak adszorpciós potenciáljai nem fedik egymást, tehát nem léphet fel az adszorpciós potenciál megnövekedésének az első csoportban észlelt jelensége. Természetesen a nem-porózus szén-adszorbensek is a második szerkezeti csoporthoz tartoznak, pl. a különféle kormok.

A második szerkezeti típushoz tartozó adszorbensek karakterisztikus görbéinek egyenlete a következő:

$$W = W_0 e^{-m \frac{s}{\beta}} \quad (5)$$

DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GŐZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

ahol W_0 az adszorpciós tér határtérfogatát jelenti. Ez az egyenlet is a kitöltött térfogat tág határai között megfelel a kísérleti adatoknak.

A karakterisztikus görbére vonatkozó egyenlet alapján könnyű az adszorpciós izoterma egyenletének levezetése is. Ezt az első szerkezeti típushoz tartozó adszorbensek esetében [5, 6] mutatjuk be.

Ha a karakterisztikus görbe (3) egyenletében W_0 -t a

$$W = av \quad (6)$$

egyenlet alapján av -vel helyettesítjük, ahol v a cseppfolyósodott gőz egy millimoljának térfogatát jelenti, továbbá az adszorpciós potenciál értékét (ε) POLÁNYI szerint az

$$\varepsilon = 2,30 RT \lg P_s/P \quad (7)$$

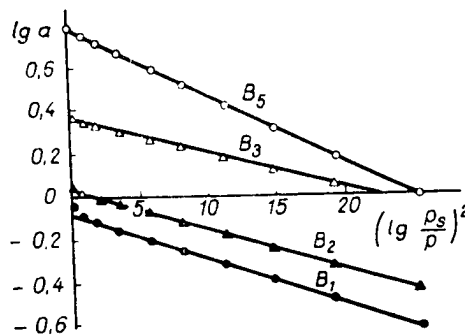
egyenlet alapján fejezzük ki, akkor az adszorpciós izoterma következő alakú egyenletéhez jutunk:

$$a = \frac{W_0}{v} e^{-B \frac{T_s}{\beta} (\lg P_s/P)^2} \quad (8)$$

vagy lineáris alakra hozva:

$$\lg a = C - D (\lg P_s/P)^2 \quad (9)$$

A 3. ábrán bemutatott grafikus ábrázolás igazolja, hogy az egyenlet a relatív egyensúlyi nyomásnak tág határai között, $1 \cdot 10^{-5}$ -től 0,1-ig jól



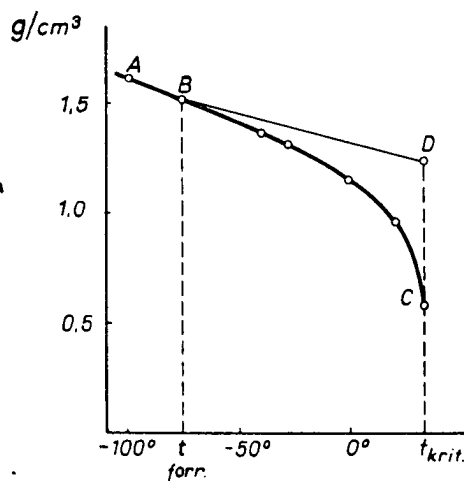
3. ábra

Benzolgőz adszorpciós izotermái a linearizált (9) egyenlet szerint ábrázolva

használható. Az adszorpciós izotermát kifejező (8) egyenlet segítségével a telített gőznyomásnak (P_s) táblázatokból kiolvasható értékei alapján kiszámítható az adszorpció nagysága a különböző hőmérsékleteken is.

DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GŐZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

NIKOLAJEV nemrég igazolta [8], hogy az adszorpciós izotermát kifejező (8) egyenlet egészen az adszorbeált anyag kiritikus hőfokáig használható, ha moláris térfogatát a kiritikus hőfok ($T_{krit.}$) közelében alkalmasan szabjuk meg. Ez a következőképpen történt. A kiritikus hőfok közelében a normális folyadék-fázisban rohamosan csökken a sűrűség. Ennek igazolására a 4. ábrán bemutatjuk a cseppfolyós tetrafluoretilén sűrűségét a hőmérséklet függvényében. Az atmoszférikus forráspont ($-76,3^\circ$) alatti hőfokokon, vagyis a 4. ábra AB szakaszán, a folyadék sűrűsége lassan, kb. lineárisan csökken. A görbe



4. ábra

A cseppfolyós tetrafluoretilén sűrűségének függése a hőmérséklettől

BC szakaszára, vagyis a kiritikus hőfokhoz ($+33,3^\circ$) közel eső hőmérséklet-tartományra a folyadék sűrűségének már sokkal jelentősebb csökkenése a jellemző.

A cseppfolyós állapotú adszorbeált anyag az adszorpciós erőterben jelentősen sűrített alakban van jelen. Minthogy a folyadék összenyomhatósága a kiritikus hőfok közelében gyorsan növekszik, a folyadék sűrűségére nézve a rendelkezésre álló táblázatokból leolvasható értékek —, amelyek a kiritikus hőfoktól távolabb eső hőfokokon (gyakorlatilag a forráspontnál alacsonyabb hőmérsékleteken) még alkalmasak voltak a kitöltött adszorpciós tér térfogatának kiszámítására — itt már nem használhatók.

Kimutattuk, hogy az adszorbeált állapotban levő anyag sűrűségének a hőmérséklettől való függését a forrásponttól a kiritikus hőfokig terjedő hőmérsékleti tartományban lineáris összefüggéssel, vagyis a 4. ábra görbéjének BD szakaszával lehet kifejezni, ha a forráspontra a folyadék sűrűségének a táblázatokban szereplő értékét, a kiritikus hőfokra pedig azt a sűrűséget

DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GŐZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

vesszük (ϱ_m), amely a molekula saját térfogatának négyezeresét teszi ki, azaz a VAN DER WAALS egyenlet b állandójának felel meg [8]:

$$\varrho_m = \frac{M}{1000 b} \quad (10)$$

ahol M a molsúlyt, b pedig a $\text{cm}^3/\text{millimol}$ értékben kifejezett, előbb említett állandót jelenti.

Más szóval tehát az adszorbeált állapotban levő folyadék sűrűségének korrigált értéke, ϱ^* , a

$$\varrho^* = \varrho_{\text{forr.}} - n(t - t_{\text{forr.}}) \quad (11)$$

egyenlettel fejezhető ki, ahol

$$n = \frac{\varrho_{\text{forr.}} - \varrho_m}{t_{\text{krit.}} - t_{\text{forr.}}} \quad (12)$$

Ily módon a $t_{\text{forr.}} < t < t_{\text{krit.}}$ hőfokokra a folyadék egy millimoljának térfogatára az adszorbeált állapotban kapjuk:

$$v^* = \frac{M}{1000 \varrho^*} \quad (13)$$

Ha a karakterisztikus görbéknek a gőzök adszorpciós izotermái alapján történő kiszámításakor a forráspontoktól a kritikus hőfokokig terjedő hőmérsékleti tartományban a moláris térfogatnak korrigált értékeit (v^*) használjuk, akkor ugyanarra az aktív szénfélésegre nézve azonos karakterisztikus görbéhez jutunk. Az 5. ábrán a tetrafluoretilén adszorpciójának karakterisztikus görbét mutatjuk be az 1. sz. aktív szénen. Ezt a görbét a forrásponttól ($-76,3^\circ$) a kritikus hőfokig ($+33,3^\circ$) terjedő hőmérsékleti tartományban felvett öt kísérleti adszorpciós izoterma alapján számítottuk. A különböző jelzésű pontok gyakorlatilag ugyanazon a görbén fekszenek.

Kimutattuk továbbá, hogy a kritikus hőfok felett, vagyis gázok esetében, az adszorpciós tér kitöltött térfogata a következőképpen fejezhető ki:

$$W = ab \quad (14)$$

ahol a az adszorpció nagyságát, b a VAN DER WAALS egyenlet állandóját jelenti.

Az adszorpciós potenciálra nézve a (15) egyenlet vezethető le, abból a feltételből kiindulva, hogy a kritikus hőfokon a gőz-, illetőleg a gáz-állapotban levő anyag adszorpciós potenciáljának azonosnak kell lennie:

$$\varepsilon = 2,30 RT \lg(\tau^2 P_{\text{krit.}}/p) \quad (15)$$

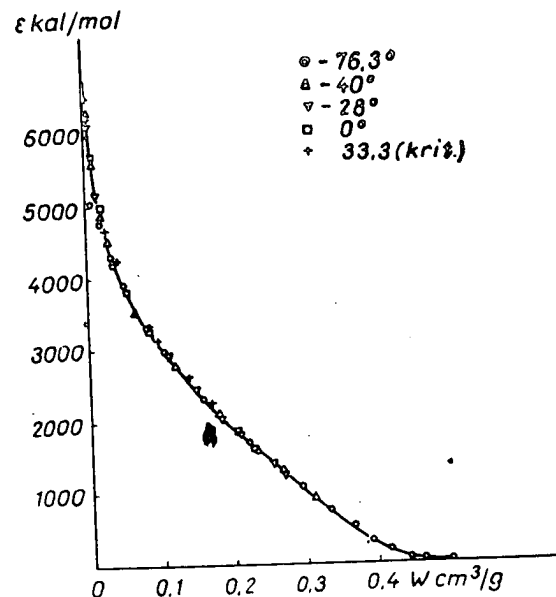
ahol

$$\tau = \frac{T}{T_{\text{krit.}}} \quad (16)$$

a redukált hőfokot és $P_{\text{krit.}}$ a kritikus nyomást jelenti.

DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GŐZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

A 6. és 7. ábra különböző anyagok adszorpciójának karakterisztikus görbéit mutatja be. Ezeket a görbéket gőzállapotú anyagoknál a (6), (7) és (13) egyenletek, gázállapotúaknál pedig a (14) és (15) egyenletek segítségével számítottuk ki, tág hőfokhatárokon belül felvett izotermák alapján. Az adszor-



5. ábra

A tetrafluoretilén adszorpciójának karakterisztikus görbéje az 1. sz. aktív szénen, az alábbi hőfokokon felvett adszorpciós izotermákból számítva: $+33,3^\circ$ (kritikus), \square 0° , ∇ -28° , \triangle -40° és \circ $-76,3^\circ$

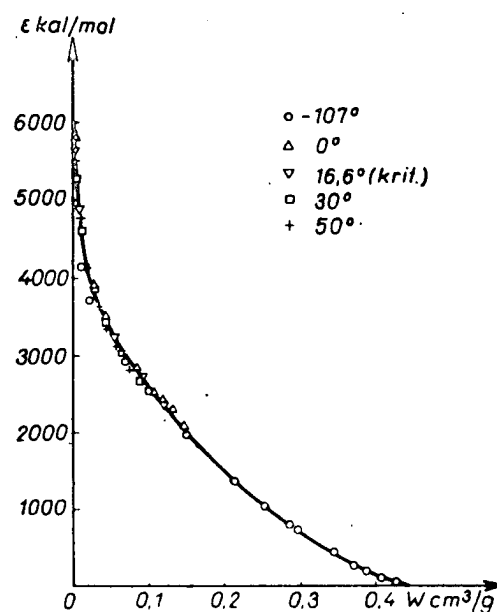
bátum-adszorbens rendszerek mindegyikére igen jó közelítéssel egy-egy karakterisztikus görbét kaptunk.

Ila a karakterisztikus görbére vonatkozó (3) egyenletet alkalmazzuk az első szerkezeti típusúhoz tartozó aktív szén esetében és az adszorpciós tér kitöltött térfogatának és az adszorpciós potenciáloknak kiszámítására az előbbieken megadott képleteket használjuk, akkor — feltéve, hogy az adszorpciókat millimol/g értékekben fejezzük ki — a gőzállapotban levő anyagok esetében a (17), a gázállapotúak esetében pedig a (18) egyenlethez jutunk, amelyek az adszorpciós izotermák egyenletei:

a) gőzök esetében, amikor $T \leq T_{\text{krit.}}$

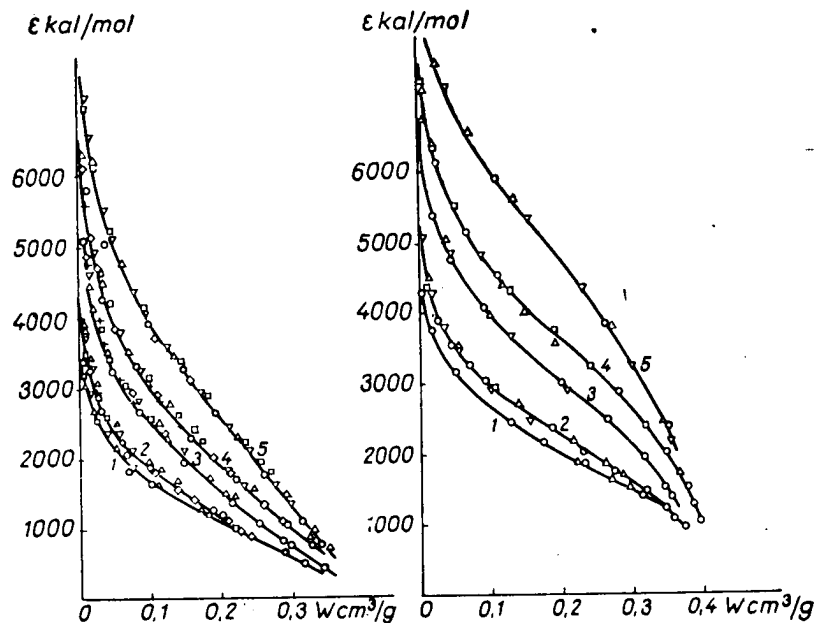
$$a = \frac{W_0}{v^*} e^{-B \frac{T_1}{T_2} (\lg P_1/P)} \quad (17)$$

DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GŐZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE



6. ábra

A xenon adszorpciójának karakterisztikus görbéje az 1. sz. aktív szénen, az alábbi hőfokokon felvett adszorpció izotermákból számítva: $+50^\circ$, $\square 30^\circ$, $\nabla 16,6^\circ$ (kritikus), $\triangle 0^\circ$ és $\circ -107^\circ$



7. ábra

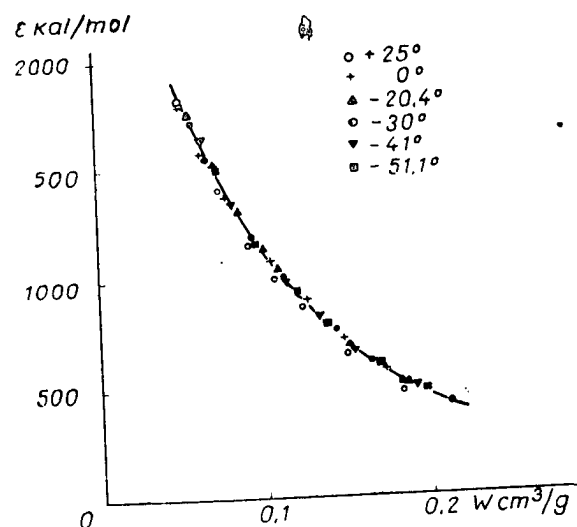
Karakterisztikus adszorpció görbék: N_2 (1), Kr (2), Xe (3), C_2F_4 (4), és C_2F_6 (5); az 1. sz. (baloldalt), ill. a 2. sz. aktív szénen (jobbaldalt)

DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GŐZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

b) gázok esetében pedig, amikor $T \geq T_{\text{krit.}}$

$$a = \frac{W_0}{b} e^{-B \frac{T}{\beta}} (\lg \tau P_{\text{krit.}}/P)^2 \quad (18)$$

ahol az egy millimol folyadék térfogatának értékét (v^0) a $t < t_{\text{forr.}}$ hőfokokra a táblázatokból vettük [ilyenkor a (18) egyenlet egybeolvad a (8) egyenlettel], a forráspont fölött pedig ($t_{\text{forr.}} < t < t_{\text{krit.}}$) a (13) képlettel számítottuk. Ezek az egyenletek az adszorpció tér kitöltött hányadának (W/W_0) 0,06



8. ábra

A széndioxid karakterisztikus adszorpciós görbéje szilikagélén, az alábbi hőfokokon felvett adszorpciós izotermák alapján számítva:

□ 25°, + 0°, ▲ -20.4°, ● -30°, ▼ -41° és ■ -51.1°

és 0,94 közötti tartományában alkalmazhatók, ami a gőz állapotú anyagokra nézve rendszerint a relatív egyensúlyi nyomás 1.10^{-5} -től 0,1-ig terjedő értékeinek felelnek meg.

Laboratóriumunkban VASZILJEV nagyon tág hőmérséklet- és nyomáshatárok között (beleértve a kritikus területet is) vizsgálta széndioxidgőz adszorpciós izotermáit a második szerkezeti típusú szilikagélén [9]. Az adszorpciós izotermák alapján kiszámította a széndioxid adszorpciójának karakterisztikus görbéjét. A moláris térfogatokat a (13) képlet szerint határozta meg, amely tekintetbe veszi, hogy a kritikus hőfokhoz közel eső hőmérsékleti tartományban az adszorpciós rétegben levő anyagok sűrűsége megnő. Amint ez a 8. ábrából kitűnik, a számítás útján kapott pontok jól követik ugyanannak a karakterisztikus görbének a lefutását. Ezzel azután az előbbieken kifej-

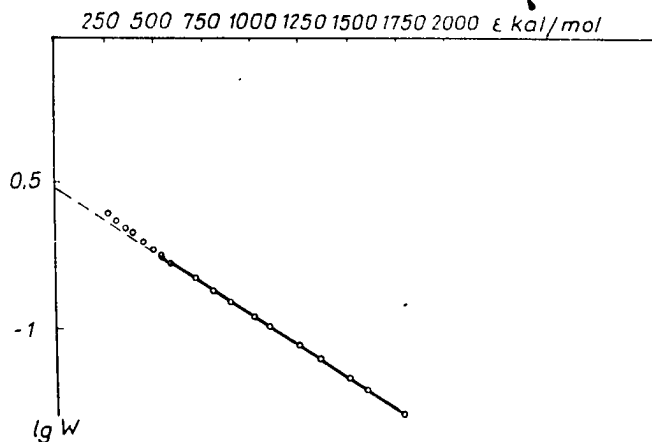
DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GŐZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

tett megfontolásaink általános jelleget öltenek és mindkét határszerkezeti típushoz tartozó adszorbensekre egyaránt érvényeseknek mutatkoznak.

A második szerkezeti típushoz tartozó adszorbensek karakterisztikus görbáját kifejező (5) egyenlet lineáris alakban a következőképpen írható:

$$\lg W = \lg W'_0 - 0,434 \frac{m}{\beta} \cdot \varepsilon \quad (19)$$

A VASZILJEV kísérleti adatai alapján végzett számítások eredményeit a 9. ábrában tüntettük fel.



9. ábra

A széndioxid karakterisztikus adszorpciós görbéje szilikagélén, a (19) egyenlet szerinti lineáris alakban

Láthatjuk, hogy a karakterisztikus görbét megadó (3) egyenlet a vizsgált adszorbens-abszorbátum rendszerre is kétségtelenül alkalmazható az adszorpciós tér kitöltött hányadának igen tág határai között.

Abból kiindulva, hogy a karakterisztikus görbe (5) egyenlete a második szerkezeti típushoz tartozó adszorbensekre érvényes, analóg módon, mint az első csoporthoz tartozó adszorbensek esetében, levezethető a gőzállapotban levő anyagok megfelelő adszorpciós izotermája:

$$a = \frac{W_0}{v^*} e^{-A \frac{T}{\beta} \lg P_0/P} \quad (20)$$

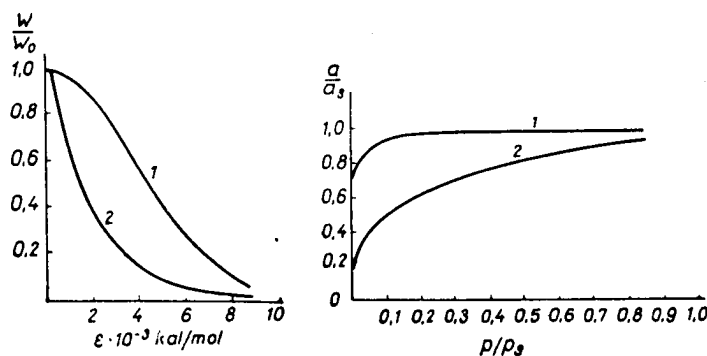
ahol az egy millimol adszorbeált folyadék térfogatát jelentő v^* értékét a $t < t_{\text{forr.}}$ hőmérsékletekre a megfelelő táblázatokból vesszük, a $t_{\text{forr.}} < t < t_{\text{krit.}}$ hőmérsékletekre pedig a (13) képlet segítségével számítjuk.

A 10. ábrában összehasonlítjuk az első és a második szerkezeti típushoz tartozó adszorbensek adszorpciós izotermáit és karakterisztikus görbéit.

DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GŐZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

Az első szerkezeti típushoz tartozó aktív szenekre meredekebb emelkedés a jellemző. Minél kisebb a B állandó értéke, annál meredekebben emelkedik az izoterma görbéje.

Mint hogy valamely anyag egy molekulájának polarizálhatósága közelítőleg arányos a molekula térfogatával és így a cseppfolyós állapotban levő anyag moláris térfogatával, TIMOFEJEV vizsgálatainak eredményeként [10], egy lépéssel tovább haladva, a karakterisztikus görbék affinitási együtthatója (β)



10. ábra

A karakterisztikus görbék (baloldalt) és az adszorpciós izotermák (jobbaldalt) általános alakja az 1. és a 2. típushoz tartozó aktív szenek esetében

és az anyag moláris térfogata (v) között egyszerű arányosság állítható fel. Bizonyos közelítéssel így az adszorpciós izotermára megadott (8) egyenlet a következő alakban írható fel:

$$a = \frac{W_0}{v} e^{-k \frac{T_s}{T_s - T} (\lg P_s/P)^2} \quad (21)$$

ahol a W_0 és k állandókon kívül, amelyek a standard gőz (pl. benzol) adszorpciós izotermái alapján megállapíthatók, csak az adszorbeált anyag fizikai állandói, és pedig a v és P_s fordulnak elő. A (21) egyenlet azt fejezi ki, hogy az adszorbeálhatóság az anyag fizikai tulajdonságainak függvénye, és lehetővé teszi, hogy kielégítő pontossággal kiszámíthassuk bármilyen gőz adszorpciójának nagyságát.

Az affinitási együttható számítására VASZKOVSKIJ [11] rokon módszerrel dolgozott ki, amennyiben kimutatta, hogy a legjobb megközelítéssel az affinitási együtthatókat az anyagok SUGDEN szerinti P parachorjainak viszonyával lehet kifejezni:

$$\beta = \frac{P}{P_0} \quad (22)$$

DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GŐZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

Mint ismeretes, a parachor cseppfolyós állapotú anyagok esetében körülbelül az anyagok moláris térfogatával egyenlő abban a hipotétikus állapotban, ha az anyagok felületi feszültsége közel áll az egységhez. Ilyen körülmények között a molekulák között működő vonzóerők azonos nyomást idéznének elő a folyadékokban és pontosabban fennállna a moláris és molekuláris térfogatuk közötti arányosság. A (22) egyenlet indokolását korábban közöltük [12, 13].

A kifejtett elméleti megfontolások tehát lehetővé teszik, hogy mennyiségileg leírassuk gázok és gőzök fizikai adszorpcióját reális adszorbenseken, tág hőmérsékleti határok között, beleértve a kritikus tartományt is; megállapítják az adszorpció összefüggését az adszorbens pórus-szerkezetével és módot nyújtanak arra, hogy pusztán a fizikai állandók alapján megítélhessük különböző anyagok adszorbeálhatóságát.

IRODALOM

1. AVGUL N. N., BEREZIN G. I., KISZELJOV A. V., LÜGINA I. A.: Zsurn. Fiz. Him. **30**, 2106 (1956).
2. POLÁNYI M.: Verh. Deutsch. Phys. Ges. **16**, 1012 (1914).
3. POLÁNYI M.: Trans. Faraday Soc. **28**, 316 (1932).
4. DUBINYIN M. M., ZAVJERINA J. D.: Acta Physicochim. URSS **4**, 647 (1936).
5. DUBINYIN M. M., ZAVJERINA J. D., RADUSKEVICS L. V.: Zsurn. Fiz. Him. **21**, 1351 (1947).
6. DUBINYIN M. M., ZAVJERINA J. D.: Zsurn. Fiz. Him. **23**, 1129 (1949).
7. RADUSKEVICS L. V.: Zsurn. Fiz. Him. **23**, 1410 (1949).
8. NIKOLAJEV K. M., DUBINYIN M. M.: Izv. Akad. Nauk SzSzsZr, Otd. Him. Nauk. 10. füzet. 1958.
9. VASZILJEV B. N.: Disszertáció. Szovjet Tud. Akad. Fizikai Kémiai Intézete, Moszkva, 1957.
10. DUBINYIN M. M., TIMOFEJEV D. P.: Zsurn. Fiz. Him. **22**, 113 (1948).
11. DUBINYIN M. M., ZAVJERINA J. D.: Dokl. Akad. Nauk SzSzsZr **72**, 319 (1950).
12. DUBINYIN M. M., ZAVJERINA J. D., TIMOFEJEV D. P.: Izv. Akad. Nauk SzSzsZr, Otd. Him. Nauk 670 (1957).
13. DUBINYIN M. M., ZSUKOVSKÁJA J. G.: Izv. Akad. Nauk SzSzsZr, Otd. Him. Nauk 535 (1958).

DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GŐZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

HOZZÁSZÓLÁSOK

SCHAY GÉZA r. tag

Az ismertetett eredmények nagyon érdekesek és nagy jelentőségűek. Különösen érdekes az a megállapítás, hogy az adszorbeált fázis — ha gőzökről van szó — folyadéknak tekinthető. Intézetünkben is végeztek hasonló méréseket és megállapították, hogy az adszorbeált réteg sűrűsége még nagyobb is, mint általában a folyadéksűrűség. Örömmel hallottam, hogy DUBINYIN akadémikus kísérletei ugyanerre az eredményre vezettek. A jelenség elméleti magyarázata egyértelmű, mert a viszonylag nagy adszorpciós erők feltehetően nagyobb sűrűséget tudnak létrehozni, mint a normális folyadéksűrűség. Ha feltételezzük, hogy az adszorpció kondenzációs folyamat, akkor is természetes, hogy ilyen kondenzált fázisban a sűrűség nagyobb. Néhány kérdést szeretnék feltenni:

a) A mikropórusos szénre vonatkozólag: ha a szorpciós rétegben a szabad felületi erők lekötnének, ennek elvben duzzadáshoz kell vezetnie. Hogyan egyeztethető össze a duzzadás a konstans adszorpciós térfogattal?

b) A tágabb pórusú adszorbensek esetében mi a W_0 fizikai értelme, milyen határtérfogatot jelent? Szemmelláthatóan nem azonos ugyanis a pórustérfogattal.

DUBINYIN M. M. tiszteleti tag

W_0 az első típusú adszorbensek esetében tapasztalat szerint konstans, bármilyen anyaggal végezzük is a kísérleteket. Pontosabban, konstans W_0 -al lehetett összeegyeztetni a kísérleti eredményeket. Ebben az esetben a duzzadás csak alárendelt szerepet játszhat.

Az első típusú adszorbensek esetében pontosan meghatároztuk a W_0 -t, a második típusúakra vonatkozólag azonban nem végeztünk annyi kísérletet, így nem állíthatom, hogy W_0 állandósága itt is olyan jó-e. Ebben az esetben, mivel az egyenlet is csak közepes relatív nyomásokig használható, W_0 a kondenzált felületi fázis határtérfogatát jelenti, amely kisebb a pórustérfogatnál.

SCHAY GÉZA r. tag

Nagyságrendileg milyen vastagságnak felel meg a kondenzált fázisnak ez a térfogata?

DUBINYIN M. M. tiszteleti tag

Kb. 3—4 molekularéteg. Nagyobb pórusok esetében azonban később kapillárkondenzáció is létrejön.

SCHAY GÉZA r. tag

A 3—4 molekularéteg vastagság azt jelentheti, hogy a felületről kiinduló adszorpciós erők a harmadik-negyedik rétegig hatásosak. Ha ezek az erők a negyedik rétegig is észrevehetőek, akkor a POLÁNYI-féle elképzelés csakugyan helytálló lehet, a potenciáleméletet nyugodtan lehet alkalmazni.

DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GŐZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

179

DUBINYIN M. M. akadémikus

A mikropórusok átmérőjének irányában 5—6 molekularéteg is elhelyezkedhet, természetesen a szemközti oldalakról kiindulva, és ezekben határozottan érvényesül a kettős falhatás, ami szintén a nagyobb hatótávolságot bizonyítja.

BUZÁGH ALADÁR r. tag

Milyen adszorbenseket alkalmaztak, dolgoztak-e szilikagéllal is?

DUBINYIN M. M. akadémikus

Megállapításaink azokra az esetekre is érvényesek, amikor apoláris anyagok adszorpcióját vizsgáltuk poláris adszorbenseken. Nagyon finom pórusú szilikagélen az I. típusú izotermákhoz jutottunk. Sok vizsgálatot végeztünk természetes eredetű adszorbensekkel és akkor is megállapítottuk, hogy a nagyon finom pórusúakon az izoterma az első típus szerint, a durvábbakon a második típus szerint fut le.

-15-

5 VII. Összefoglalás 11/2